

## BREVET D'INVENTION

P.V. n° 35.531

Classification internationale :

N° 1.459.369

B 01 j // C 01 c

**Procédé et appareil pour la conduite de réactions exothermiques en phase gazeuse.**

Société dite : VERENIGDE KUNSTMESTFABRIEKEN MEKOG-ALBATROS N.V. résidant aux Pays-Bas.

Demandé le 20 octobre 1965, à 12<sup>h</sup> 41<sup>m</sup>, à Paris.

Délivré par arrêté du 10 octobre 1966.

*(Bulletin officiel de la Propriété industrielle, n° 47 du 18 novembre 1966.)**(Demande de brevet déposée aux Pays-Bas le 21 octobre 1964, sous le n° 64-12.227, au nom de la demanderesse.)*

La présente invention concerne un procédé pour la conduite de réactions exothermiques en phase gazeuse, en particulier pour la synthèse de l'ammoniac à partir de l'azote et de l'hydrogène, et un appareil très utilisable pour la conduite de ces réactions.

Ainsi qu'il est bien connu, la synthèse de l'ammoniac à partir de l'azote et de l'hydrogène est un procédé qui se met en œuvre sur une grande échelle dans la pratique. Cette synthèse s'effectue normalement sous pression élevée, à savoir entre 150 et 1 000 atmosphères, et à des températures élevées, par exemple entre 400 et 600 °C, en présence d'un catalyseur qui habituellement consiste essentiellement en fer poreux. La réaction entre l'azote et l'hydrogène est exothermique et par conséquent on doit prendre soin d'assurer que la température de la masse de catalyseur dans laquelle se produit la réaction ne s'élève pas dans une mesure indésirable, car dans ce cas la conversion est défavorablement influencée. Pour que l'on obtienne, par conséquent, les meilleurs rendements, la température dans cette synthèse doit être maintenue autant que possible à une valeur optimale, qui dépend de la teneur en ammoniac. Des températures tant trop élevées que trop basses ont une influence défavorable sur la conversion, et entraînent par conséquent une production réduite d'ammoniac. Ceci, évidemment, doit être évité autant que possible.

Pour empêcher la température de la masse de catalyseur de trop s'élever, cette masse est habituellement refroidie en utilisant la chaleur de la réaction pour chauffer le gaz de synthèse, qui se forme à partir de l'azote et de l'hydrogène, à une température comprise entre 300 et 450 °C, de préférence entre 375 et 400 °C. A cet effet, ce gaz de synthèse peut être introduit par exemple par au moins un tube qui passe à travers le lit de catalyseur, le gaz de synthèse avançant dans le tube dans la même

direction que le gaz qui est en contact avec le lit de catalyseur et avec lequel le gaz de synthèse est en relation d'échange de chaleur à travers la paroi du tube.

Toutefois, une méthode de refroidissement de ce type présente des inconvénients. La première partie du lit de catalyseur, par exemple, est certainement refroidie, mais ensuite le gaz de synthèse s'écoulant dans le tube a atteint une température telle qu'il ne peut absorber que peu ou plus du tout de chaleur de la partie ultérieure du lit. La conséquence en est que la partie ultérieure du lit de catalyseur n'est pratiquement pas refroidie, ou est insuffisamment refroidie, de sorte que la température de cette partie du lit de catalyseur peut devenir trop élevée, avec le résultat que la conversion diminue. De plus, la température optimale de conversion est d'autant plus basse que la proportion d'ammoniac dans le gaz transformé est plus forte, ce qui implique qu'il est d'une importance essentielle que cette partie ultérieure de la masse de catalyseur soit suffisamment refroidie.

Il y a lieu de noter aussi que la partie du lit de catalyseur qui vient d'abord en contact avec le gaz de synthèse peut être surchauffée en raison de l'intensité de la réaction qui se produit, entraînant une réduction trop rapide de l'activité du catalyseur, et une diminution correspondante de la conversion. Dans cette méthode, par conséquent, la première partie du catalyseur est refroidie d'une manière intensive, avec le résultat toutefois que le refroidissement du reste de la masse de catalyseur est malheureusement moins efficace.

On se trouve aussi en présence de conséquences indésirables si le gaz de synthèse qui sert de fluide de refroidissement est passé dans un tube dans une direction opposée à la direction d'écoulement du gaz venant en contact avec la masse de catalyseur. Dans ce cas, la première partie du lit de catalyseur,

dans laquelle se produit principalement la réaction, n'est pas refroidie, ou n'est refroidie que très insuffisamment, tandis que la dernière partie du lit est trop fortement refroidie. Le résultat en est que la conversion dans cette première et importante partie de la masse de catalyseur est défavorablement influencée.

L'invention fournit maintenant un procédé pour la conduite de réactions exothermiques en phase gazeuse, en particulier pour la synthèse de l'ammoniac, qui remédie aux inconvénients mentionnés ci-dessus, et donc dans lequel on obtient un refroidissement plus approprié de tout le lit de catalyseur, avec pour conséquence un plus haut degré de conversion.

Le principe sur lequel est basé le refroidissement supérieur du lit de catalyseur selon l'invention consiste en ce que ce lit est refroidi par le gaz de synthèse qui avance dans des tubes à la fois en écoulement dans le même sens et en écoulement à contre-courant par rapport à la direction dans laquelle le gaz de synthèse passe à travers le lit de catalyseur.

L'invention concerne donc un procédé pour la conduite de réactions dans la phase gazeuse, en particulier la synthèse de l'ammoniac à partir de l'azote et de l'hydrogène, procédé dans lequel un gaz de synthèse préchauffé obtenu par échange de chaleur avec le mélange de gaz déjà transformé est passé à travers un lit de catalyseur, et ce procédé est caractérisé en ce que le gaz de synthèse, avant d'arriver en contact avec la masse de catalyseur, est passé dans un ou plusieurs tubes à travers le lit de catalyseur dans la même direction que celle dans laquelle le gaz passe à travers le lit de catalyseur, et ensuite le gaz de synthèse ainsi préchauffé, après avoir été mélangé avec du gaz de synthèse froid, est passé de nouveau dans un ou plusieurs tubes à travers le lit de catalyseur dans une direction opposée à celle dans laquelle le gaz passe à travers le lit de catalyseur après avoir quitté ce dernier ou ces derniers tubes.

Selon un mode de mise en œuvre convenable de l'invention, la quantité du gaz de synthèse froid ajoutée au gaz préchauffé est telle que le mélange résultant amène la première partie du lit de catalyseur, avec laquelle il vient en relation d'échange de chaleur, dans l'intervalle de température désiré. Le reste du lit de catalyseur est porté essentiellement à la température désirée par échange de chaleur avec le gaz de synthèse qui a passé d'abord dans les tubes dans la même direction que le gaz qui est en contact avec le catalyseur.

L'efficacité de refroidissement du gaz de synthèse est de préférence telle que le lit de catalyseur soit maintenu à une température comprise entre 450 °C et 550 °C.

L'appareil utilisable avec le procédé selon l'in-

vention comprend un lit de catalyseur à travers lequel passent deux groupes de tubes, chaque groupe consistant en au moins un tube, une chambre collectrice de gaz d'un côté du lit à laquelle les deux groupes de tubes sont reliés, une canalisation d'entrée et une canalisation de sortie pour le gaz de synthèse situées de l'autre côté du lit et reliées chacune à l'un des groupes de tubes, et un raccord direct séparé vers la chambre collectrice pour l'arrivée d'une quantité supplémentaire de gaz de synthèse.

Au dessin annexé donné à titre d'exemple non limitatif, la figure unique représente en coupe longitudinale une réalisation convenable d'un dispositif selon l'invention.

L'appareil comprend un récipient cylindrique supportant la pression comportant une paroi 1 et présentant des entrées 11, 4 et 2. A l'intérieur de ce récipient, se trouve un récipient cylindrique intérieur 9 dans lequel sont disposés un échangeur de chaleur 5, un tube 7 avec un élément chauffant 8, et un lit de catalyseur 10. Par l'entrée 11, passe le gaz de synthèse qui arrive, qui s'écoule dans l'espace annulaire entre 1 et 9, principalement pour maintenir à un bas niveau la température de la paroi 1, par exemple à 100 °C. Ceci a pour résultat que le gaz est chauffé. Dans l'échangeur de chaleur 5, le gaz est encore chauffé par échange de chaleur avec le gaz qui a quitté le lit de catalyseur et qui se trouve à une température de par exemple 400 à 500 °C. Du gaz de synthèse froid peut être introduit par une entrée 4. Le gaz de synthèse ainsi déjà préchauffé est ensuite passé dans le tube 7 dans lequel est disposé l'élément de chauffage électrique 8.

Le gaz ainsi préchauffé est passé dans un tube 12 dans lequel le gaz sert de fluide de refroidissement pour la masse de catalyseur 10. Dans la chambre collectrice de gaz ou le collecteur 14, le gaz de synthèse qui a servi de fluide de refroidissement est mélangé avec le gaz de synthèse froid qui a été introduit par l'entrée 2 et qui s'écoule dans la canalisation calorifugée 15. Le mélange résultant est passé dans des tubes 13 à travers la masse de catalyseur 10. Dans ces tubes 13, ce mélange de gaz, qui a été ramené à une température plus basse en étant mélangé avec le gaz de synthèse froid, est utilisé en particulier comme fluide de refroidissement pour la dernière partie de la masse de catalyseur, c'est-à-dire la partie avec laquelle ce mélange de gaz venant du collecteur 14 vient d'abord en contact d'échange de chaleur. La quantité de gaz de synthèse froid qui doit être introduite dans le collecteur 14 par le tube 15 est en même temps telle que quand le gaz quitte le tube 13 il ait, comme résultat de l'échange de chaleur qui s'est produit là, la température désirée à laquelle le gaz de synthèse vient d'abord en contact avec la masse de catalyseur. Après avoir quitté le lit de catalyseur, le mélange de gaz transformé

contenant de l'ammoniac qui en résulte sort du récipient sous pression à travers l'échangeur de chaleur 5 et par une canalisation de sortie 6.

Le dessin ci-dessus n'est que schématique et il est évident que de nombreuses variantes peuvent être apportées tout en maintenant le refroidissement à la fois en écoulement parallèle et à contre-courant de la masse de catalyseur. Dans la pratique, il y aura un grand nombre de tubes 12 et 13 passant à travers la masse de catalyseur pour assurer que le refroidissement de la masse de catalyseur et le préchauffage du gaz de synthèse se produisent aussi efficacement que possible.

*Exemple.* — Le tableau donne les résultats de deux expériences dans des conditions de fonctionnement pratique d'un petit réacteur industriel de synthèse construit selon l'invention. Le réacteur contient 1,5 m<sup>3</sup> de catalyseur et il est utilisé comme réacteur de précontact. En dehors du fait que le gaz frais ne contient pas d'ammoniac, mais contient peut être un peu plus d'impuretés, on peut admettre que les conditions de fonctionnement sont similaires à celles qui pourraient être prévues dans un gros réacteur construit selon l'invention.

La colonne A indique des conditions de fonctionnement caractéristiques avec une charge normale. Il apparaît que l'on obtient une teneur exceptionnellement forte en ammoniac, ce qui est conforme à l'invention.

La colonne B indique les conditions de fonctionnement pour une lourde charge; il apparaît qu'une forte production peut alors être obtenue. Il apparaît aussi que dans les deux cas la distribution de la chaleur se rapproche beaucoup de la distribution optimale. Les deux exemples ne représentent pas des conditions excessives, et ne limitent pas l'invention à ces conditions, mais donnent seulement les résultats de mesures correspondant à une série limitée d'expériences. Dans cette série d'expériences, la quantité de gaz arrivant à la chambre de mélange contenait de 20 à 45 % de gaz frais par rapport au total du gaz.

TABLEAU

*Conditions de fonctionnement d'un petit réacteur industriel de synthèse construit selon l'invention*

Quantité de catalyseur : 1,5 m <sup>3</sup> .....	A	B
Quantité de gaz frais, m <sup>3</sup> normaux/heure .....	15 000	25 000
Teneur en NH <sup>3</sup> à l'entrée, % en volume .....	Néant	Néant
Teneur en NH <sup>3</sup> à la sortie, % en volume ....	18,4	16,7
Production en tonnes mé- triques normales par jour .....	35	54

% de gaz arrivant à la chambre de mélange...	42	22
Pression en atmosphères.	289	292
Teneur en gaz inerte, % en volume .....	0,3	0,3

## Températures en degrés centigrades :

Au-dessus du catalyseur .	460	449
Au niveau 3/4 par rap- port au sommet .....	485	512
Au niveau 1/2 .....	568	556
Au niveau 1/4 .....	536	546
Au bas du catalyseur ...	455	492
Températures des parois.	56 à 128	42 à 84

## RÉSUMÉ

L'invention concerne notamment :

1° Un procédé pour conduire des réactions exothermiques dans la phase gazeuse, en particulier la synthèse de l'ammoniac à partir de l'azote et de l'hydrogène, procédé dans lequel un gaz de synthèse préchauffé obtenu par échange de chaleur avec le mélange de gaz transformé est passé à travers un lit de catalyseur, caractérisé en ce que le gaz de synthèse, avant de venir en contact avec la masse de catalyseur, est passé dans un ou plusieurs tubes à travers le lit de catalyseur dans la même direction que celle dans laquelle le gaz passe ensuite à travers le lit de catalyseur, après quoi ce gaz de synthèse ainsi encore préchauffé, après avoir été mélangé avec du gaz de synthèse froid, est passé de nouveau dans un ou plusieurs tubes à travers le lit de catalyseur dans une direction opposée à celle dans laquelle le gaz s'écoule à travers le lit de catalyseur après avoir quitté ce dernier ou ces derniers tubes;

2° Des modes de mise en œuvre de ce procédé présentant les particularités suivantes, prises séparément ou en combinaison :

a. La quantité de gaz de synthèse froid ajoutée au gaz préchauffé est telle que le mélange résultant porte la première partie du lit de catalyseur, avec laquelle il vient en contact d'échange de chaleur, à la température désirée, tandis que le reste du lit de catalyseur est porté essentiellement à la température désirée par échange de chaleur avec le gaz de synthèse qui s'est écoulé dans la même direction que le gaz qui est en contact avec le catalyseur;

b. L'efficacité de refroidissement du gaz de synthèse est telle que le lit de catalyseur se trouve maintenu à une température comprise entre 450 °C et 550 °C;

3° L'ammoniac obtenu par synthèse à partir d'azote et d'hydrogène par le procédé précité;

4° Un appareil utilisable avec le procédé précité, comprenant un lit de catalyseur à travers lequel passent deux groupes de tubes, chaque groupe consistant en au moins un tube, une chambre collec-

[1.459.369]

— 4 —

trice de gaz d'un côté du lit à laquelle les deux groupes de tubes sont reliés, une canalisation d'entrée et une canalisation de sortie pour le gaz de synthèse situées de l'autre côté du lit et reliées cha-

cune à l'un des groupes de tubes, et un raccord direct séparé vers la chambre collectrice pour l'arrivée d'une quantité supplémentaire de gaz de synthèse froid.

Société dite :

**VERENIGDE KUNSTMESTFABRIEKEN  
MEKOG-ALBATROS N.V.**

Par procuration :

**P. REGIMBEAU, J. CORRE & Y. PAILLET**

---

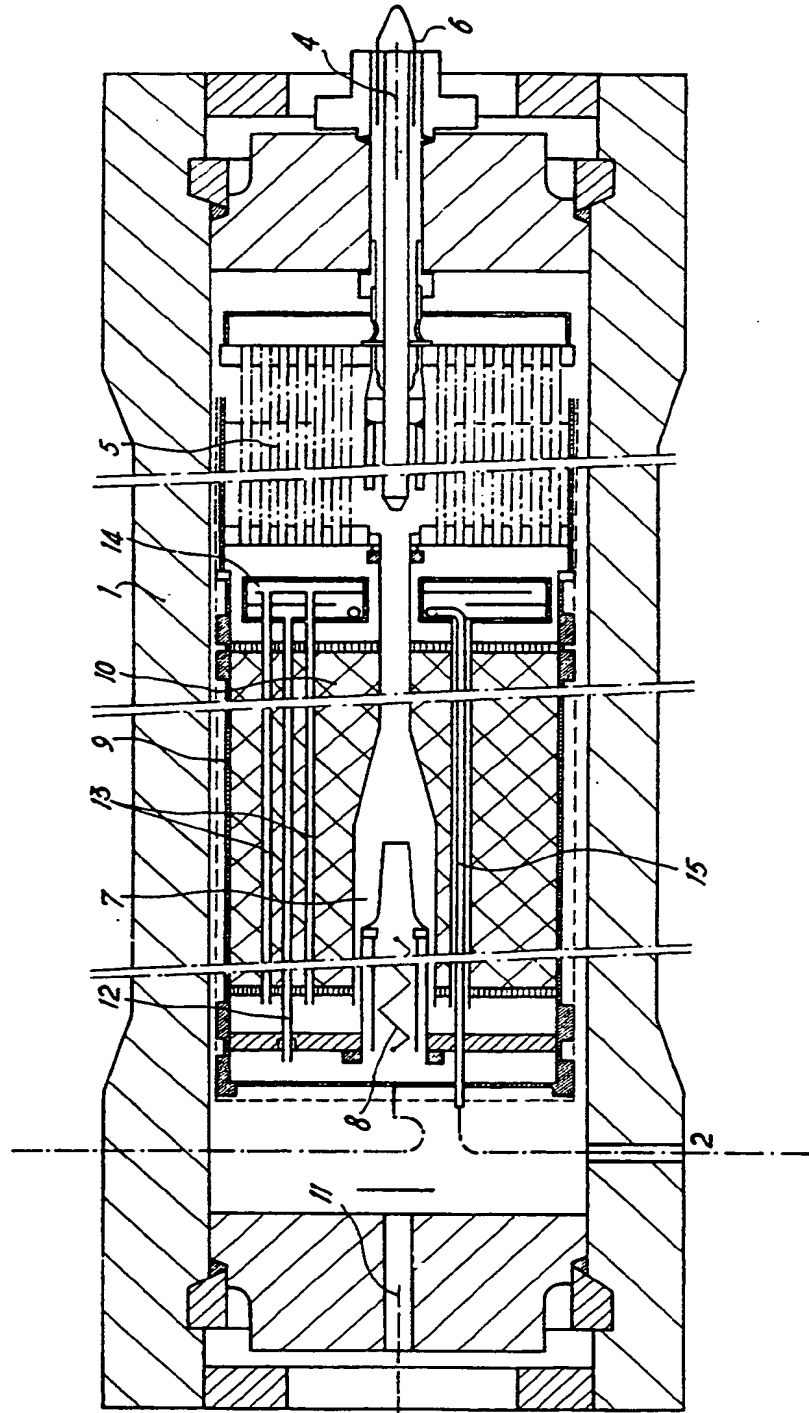
Pour la vente des fascicules, s'adresser à l'IMPRIMERIE NATIONALE, 27, rue de la Convention, Paris (15°).

N° 1.459.369

Société dite :

Pl. unique

Verenigde Kunstmestfabrieken Mekog-Albatros N.V.



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**